

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2019.1.19

珠江三角洲含 N-亚硝胺地下水与地区性癌症

赵仑山¹, 岑况^{1,*}, 刘秀丽², 吴雪芳¹, 朱雪涛³, 魏军晓¹, 陈媛⁴, 伦知颖⁵

1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083
2. 中国科学院附属实验学校, 北京 100101
3. 中国科学院贵阳地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002
4. 深圳中广核工程设计有限公司, 广东 深圳 518172
5. 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037

ZHAO Lunshan¹, CEN Kuang^{1,*}, LIU Xiuli², WU Xuefang¹, ZHU Xuetao³, WEI Junxiao¹, CHEN Yuan⁴, LUN Zhiying⁵

1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China
2. Experiment School Affiliated to Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China
3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China
4. China Nuclear Power Design Co., Ltd, Shenzhen 518172, China
5. Development Research Center of China Geological Survey, Beijing 100037, China

ZHAO Lunshan, CEN Kuang, LIU Xiuli, et al. N-nitrosamine containing underground waters and regional cancer incidence in the Pearl River Delta region. *Earth Science Frontiers*, 2019, 26(2): 335-349

Abstract: Localized/regional nasopharyngeal and hepatocellular carcinoma in South China are the typical cancer types by regional malignant tumor, ravaging public health in the area for hundreds of years. In this paper, taking the centuries old regional carcinoma epidemic in the Pearl River Delta as an example, applying epidemiology and ecogeochemical methodology, we determined that both environmental and drinking waters contained N-nitrosamine, a known carcinogen. We investigated the formation mechanism of N-nitrosamines compounds in natural waters under the constraints of regional geological, climate, hydrologic and ecological conditions. We developed a solid-phase extraction method (SPE) adaptable to gas chromatography-mass spectrometric (GC-MS) analysis to detect nine trace N-nitrosamine compounds in environmental and drinking waters. The detection limit ranged from 0.34 to 2.19 ng/L. In two representative cancer high-risk areas, Shunde and Sihui, we performed for the first time quantitative analysis of nine trace N-nitrosamines in different water occurrences. The results showed that the N-nitrosamine concentrations in local waters ranged from 0.34 to 307 ng/L. And the detection rate of 40% was much higher than the 15% rate set by healthy drinking water standard for N-nitrosamines at 10 ng/L. The testing results indicated NDMA and NDBA were the main pollutants, while other nitrosamines were detected at lower concentrations. In the less industrialized Sihui area, nitrosamine concentrations share the same statistical characteristics for different water occurrences such as well, tap, underground and spring waters; the average and peak values of NDMA and NDBA barely exceeded the standards at 21.77 and 15.54 ng/L, respectively, higher than other nitrosamines. This was a typical nitrosamine composition profile for the natural regional underground water. The water samples were taken from wells at 0-20 m depths. The underground water is ammonium-rich and contains nitrosamines formed under unique regional ecogeochemical and climate conditions, and it may be the original culprit of the regional carcinoma. Among

收稿日期:2017-11-20;修回日期:2018-11-01

基金项目:中国地质调查局“新技术新方法推广应用工程”浅覆盖区地质地球化学方法技术示范与应用项目子项目(12120113002300)

作者简介:赵仑山(1933—),男,教授,博士生导师,地球化学专业。E-mail:zhaols67@163.com

*通讯作者简介:岑况(1953—),男,教授,博士生导师,地球化学专业。E-mail:cenkuang@cugb.edu.cn

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘,2019,26(2)

the five endemic regions studied, the industrialized Shunde area has highest nitrosamine content, with nitrosamine concentration correlating positively with hepatocellular carcinoma morbidity. Our study confirmed that cumulative effect of industrial pollution can increase cancer morbidity.

Key words: regional cancer; GC/EI-MS/MS analytic method for nitrosamines; detecting trace nitrosamine-sin drinking water; underground water containing nitrosamines; cumulate pollution; nitrogen-rich eutrophication in soil and water; Pearl River Delta region

摘 要:肆虐我国南方局部区数百年以鼻咽癌和肝癌为主的恶性肿瘤病,为典型的地区性癌症。本文以珠江三角洲为例,应用流行病学与生态地球化学相结合的调查方法,检出了病区环境水和饮水中存在致癌物质 N-亚硝胺,研究了癌病区生态系统由地质构造背景、气候、水文和生态条件制约,自然形成水体 N-亚硝胺的机理。实验改进、优化了环境-饮水微量亚硝胺测定方法,新建立的固相萃取-气相色谱-串联质谱(GC/EI-MS/MS)测定纳克级 N-亚硝胺方法一次可测 9 种 N-亚硝胺化合物,检出限达到 0.34~2.19 ng/L。在珠江三角洲癌病区环境-饮水中首次发现 9 种亚硝胺化合物,含量为 307~0.34 ng/L,总检出率为 40%。四会等较低工业污染区古井水、手压井水和自来水的亚硝胺有相近似的含量统计特点:亚硝基二甲胺和亚硝基二正丁胺的均值和峰值为不高的超标值,均值分别为 21.77 和 15.54 ng/L。这批水样大多采自 0~20 m 深度井水,属本区代表性特殊地质构造和气候生态环境中形成的地下水,也是研究区生产和生活开发最多的水源层;所含超标亚硝胺可能是本区数百年高发癌症的主因。近年工业发展带来的亚硝胺污染源的叠加,增高了该区环境-饮水亚硝胺超标率及癌症发病率。文中分析了珠江三角洲土壤和地下水富氮营养化现象和区域氮的来源。

关键词:地区性癌症;亚硝胺 GC/EI-MS/MS 测定方法;饮水亚硝胺检测;含亚硝胺地下水;污染叠加;土/水富氮营养化;珠江三角洲

中图分类号:X52;P592 文献标志码:A 文章编号:1005-2321(2019)02-0335-15

国家卫生计生委 2013 年 1 月发布的《2012 中国肿瘤登记年报》^[1]指出,我国癌症发病和死亡率的地域性特征明显。在两广等局部区高发的鼻咽癌和肝癌为主的恶性肿瘤病,俗称“广东癌”,为典型地域性癌症,肆虐达数百年。解放后虽采取多种防控、治理措施及三次改水对策,发病率仍居高不下。广东省疾病预防控制中心 2013 年发布的全省恶性肿瘤发病报告指出:2009 年广东省肿瘤发病率比全国平均高出 23.5%,死亡率比全国高出 7.5%,广东鼻咽癌和肝癌在全球属于最高发地区^[1-4]。几十年来省医卫系统和相关科技领域开展了大量的研究工作,积累了丰富的资料和成果,但就本省癌高发具明显地区性特征还未得到确切的阐释。1989 年首次报道在加拿大安大略省饮用水中发现 N-亚硝胺,引起国际医学界高度关注。近年来国内外关于饮水亚硝胺致癌的资料不断积累^[5-8],给研究地区性癌症提供了线索。本文根据珠江三角洲前人研究认识较一致的结论,以癌症高发与饮水亚硝酸盐有关的基本事实为切入点,遵循区域环境地球化学分析与追踪致癌物质相结合的思路^[9-11],重点调查、检测两广癌病区环境水和饮水中致癌物质 N-亚硝胺的存在和分布现状,研究病区生态系统由区域地质构造背景、气

候、水循环和生态条件制约自然形成水体 N-亚硝胺的机理^[12]。通过与中国地质大学(武汉)合作,优化实验并建立了固相萃取-气相色谱-串联质谱测定水体超微量亚硝胺的技术方法。首次在珠江三角洲病区环境-饮水中发现了 9 种 N-亚硝胺化合物。通过对病区各城市和多种产状类型水亚硝胺含量变化的分析,证明研究区存在与自然区域地质、气候、生态条件有关的形成含亚硝胺的地下水层。癌症发病与饮水中亚硝胺含量超标有关联,这可能是两广地区性癌症高发的主要原因。研究查明了含亚硝胺地下水的形成条件和物质来源,总结了自然与污染叠加水域亚硝胺组成谱模式。

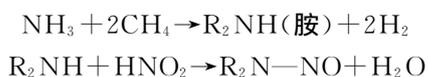
1 饮水亚硝胺与癌症关系研究现状

珠江三角洲和广西左江盆地扶绥等地,老肝癌、鼻咽癌病因研究已经历数十年历史,从医学、地理、环境、地质等学科角度提出了多种病因说,如沿海带地理环境、黄曲霉素致癌、微量元素丰缺、饮水亚硝酸盐、遗传和病毒说、某些族群易感性,以及吸烟酗酒、传统食物致癌等^[13-25]。综合前期研究成果,根据多位作者的实测数据证明,区域

性饮水亚硝酸盐与癌症高发呈正相关关系,且癌症高发区饮用水中亚硝态氮指标严重超标。徐致祥等^[17]提出“食管癌、胃癌、肝癌氮循环”病因假说,显现出区域水/土高氮异常和饮水亚硝酸盐与癌症关系的事实。

现代医学确认,癌症的发生具有极复杂多样的起因,本区也可能存在多种致癌病因。但数百年来在一定的区域范围内特定癌症稳定高发现象,必当隐含着与本地区特殊自然环境因素有关的缘由。遵循现代生态地球化学的理论和方法,有助于追踪地区性癌症病区特有的致癌物质和环境要素。1980年苏德隆教授^[26]研究江苏启东县高发肝癌病因,开创了针对地域性癌症发病从地区地势、生态环境、水循环和饮水源性质等因素调查的研究方向。他把病区特殊的自然和人为环境条件与可能形成致癌物质联系,观测到病区群众常年饮用富含有机质和亚硝酸盐的渠、塘水的问题。

国际上 20 世纪 70 年代 Hill 发现英格兰沃尔克索普城自来水含 NO_3^- 90 mg/L,胃癌发病率比对照城市高 25%^[24];1972 年 Wolff 等提出“硝酸盐、亚硝酸盐中毒”的观点^[27]。国内外多地发现胃癌、食道癌、肝癌的发病率与饮用水中硝酸盐和亚硝酸盐有关的事实确凿。然而有机化学和动物实验表明,亚硝酸盐、硝酸盐和铵本身并非直接致癌物质,它们是致癌物质 N-亚硝胺的前体物。在酸性、富含有机质(CH_4)条件下亚硝酸盐与仲胺通过亚硝基化作用生成 N-亚硝胺,或者进入人体内硝酸盐经还原菌可还原为亚硝酸盐,并进一步反应形成亚硝胺($\text{R}_2\text{N}-\text{NO}$, R 代表 $-\text{CH}_3$)强致癌物质。反应方程如下:



上面反应在常温常压下可以在自然水体、污染水域以及人体内发生^[28]。N-亚硝胺作为世界公认的四大致癌物质之一,具有很强的致癌和致突变特性。动物实验以及流行病学的的数据都显示出,N-亚硝胺类化合物通过食物或饮水等进入人体后,严重伤害肝脏功能,并使人体神经中毒,长期摄入将会诱导肝癌、食道癌、鼻咽癌、胃癌等发生。在已发现的 300 多种 N-亚硝胺中,对实验动物具有致癌性的占 80%~90%^[28-29]。

针对两广癌症病区水体和食物亚硝胺的问题,汤洁与林年丰^[7]对广西扶绥地区塘水和河溪水进行

采样分析,结果显示塘水中亚硝胺含量与当地肝癌的死亡率呈现平行关系。涂文升等^[30]也在广西某肝癌高发区 14 个饮用水样品中检测出 5 个样品含有 N-亚硝基二甲胺(NDMA),平均含量 $371.48 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同时对癌症病区居民食物检测发现,病区传统食品干咸鱼等含有严重超标的 NDMA、NMEA、NDEA、NDPA 等亚硝胺,证实了我国癌症病区环境-饮水和食物中 N-亚硝胺的存在,并与肝癌高发有关。因此认为,环境-饮水和食物中亚硝酸盐到亚硝胺的转化及当地自然环境条件的制约是揭开珠江三角洲等地区性癌症之谜的关键。

目前我国多地新老癌症病区,包括珠江三角洲,居民饮用水还未检出亚硝胺或其他胺类致癌化合物,一些老癌症病区虽已经过多年治理,发病率有所下降,但仍属高发^[3,4,7,30],还有地区尚未开展调查工作。主要原因是自然水域和饮水源形成的亚硝胺通常含量低微,常规测定方法检出限远高于水体中亚硝胺含量,亚硝胺含量难以准确测定。研究表明,在自然和人为环境中形成的亚硝胺因温度、压力、Eh、pH 条件和前体物浓度变化而发生挥发、水解和变异,只有在一定较严格环境中才能稳定存在和聚集。因此,为追踪病区水域亚硝胺的形迹,项目设置了提高水体亚硝胺检出灵敏度和抗杂质干扰的测定方法改进实验课题,建立了一套适合环境水体纳米级 N-亚硝胺的检测和采样方法。

N-亚硝胺类化合物高致癌风险已受到国内外业界极大关注,一些专家认为饮水中含亚硝胺高于 7 ng/L 时即对人群健康具有危害性。2011 年美国环境保护署(US EPA)将 NDMA、NDBA 等 7 种 N-亚硝胺的致癌性定位 B2 级(US, 2011);国际癌症研究机构(IARC)将 NDMA 和 NDEA 等的致癌性定为 2A 级。目前,一些欧美国家制定了饮水亚硝胺卫生标准,但规定限值各有不同:美国加利福尼亚州规定饮用水中 NDMA、NDEA 和 NDPA 浓度不得超过 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$;加拿大安大略省制定的标准 NDMA 的限值为 $9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,德国为 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,荷兰为 $12 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[31-33]。当前我国仅对海产品和肉制品中二甲基亚硝胺和二乙基亚硝胺的含量制定了限量标准,还未将 N-亚硝胺列入饮用水水质标准项目中。本文取上述各国限值平均值 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为饮水亚硝胺卫生标准值进行讨论。

2 水体微量亚硝胺 GC/EI-MS/MS 测定和采样方法

目前在全球各国通用美国环保局制定的 US EPA 521 测定 N-亚硝胺的标准方法, 指定用于检测饮用水和环境污染水, 该法对于测定自然水体和饮水的痕量背景级 N-亚硝胺, 显出在检出限和排除水样基体杂质干扰等方面某些不足。项目与中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室合作, 参考文献报道的新近测定技术^[34-37], 通过一系列优选改进实验, 建立了固相萃取-气相色谱-串联质谱(GC/EI-MS/MS)测定纳克级 N-亚硝胺的方法。该方法通过前处理固相萃取、洗脱、吹氮浓缩等流程, 使水样亚硝胺浓缩达 2 000 多倍, 一次可测定 9 种亚硝胺化合物, 方法检出限达到 0.34 ng/L(NPYR)~2.19 ng/L(NDPhA)。适用于检测基质成分较复杂的自然和污染水体及饮水超痕量亚硝胺^[38]。

2.1 主要仪器设备、试剂

GC-MS/MS 联用仪: Agilent 7890B GC 联用 Agilent 7000C 串联质谱仪(MS/MS)(美国 Agilent 公司产, EI 源三重四级杆), Agilent 7693 自动进样器(图 1)。



图 1 气相色谱-串联质谱联用仪(GC-MS/MS)照片

Fig. 1 A picture of the chromatography-tandem mass spectrometer

椰壳活性炭固相萃取装置: 12 管防交叉污染萃取装置(美国 Sepulco 公司); 固相萃取小柱(2 g 椰壳活性炭/6 mL, 购自德国 CNW 公司); 对亚硝胺中丰度最大的 NDMA 回收率可达到 84%(图 2)。

试剂: 2 000 mg · L⁻¹ 含 9 种 N-亚硝胺的混合



图 2 椰壳活性炭填料固相萃取 N-亚硝胺装置

Fig. 2 Experimental setup for N-nitrosamine solid-phase extraction using coconut charcoal cartridge

标准溶液, 购自美国 Sepulco 公司; 回收率标准物质 NDMA-d6(纯度 98.5%, 浓度 1 000 mg · L⁻¹) 和内标物 NDPA-d14(纯度 99.9%, 浓度 1 000 mg · L⁻¹), 美国 Accustandard Inc 公司; 二氯甲烷(色谱纯级), 美国 JT Baker 公司; 甲醇(色谱纯级), 美国 Tedia 公司。实验过程对萃取和检测条件进行了优化。9 种 N-亚硝胺及内标物质混标溶液色谱图见图 3。

2.2 采样技术要求和测定流程

实验制定了野外采样技术要求和驻地萃取流程: 安排冬季低温月份采样; 使用不锈钢采样器取水样 1 000 mL, 装满 1 L 棕色玻璃瓶以避光; 加入保护剂, 每瓶加 2 g NaHCO₃ 和 1 g 硫代硫酸钠脱硫; 低温 0~4 °C 条件下保存; 2~3 d 内运送至驻地(广州)实验室; 24 h 内样品进行椰壳活性炭小柱萃取预富集(图 2)。

椰壳活性炭萃取小柱样管在中国地质大学(武汉)地质大学实验室洗脱、吹氮浓缩, 取 2 μL 上机 GC-MS/MS 测定。测定流程中还包括: 用二氯甲烷制备 9 种亚硝胺的混合标准溶液, 加入回收率标准物质 NDMA-d6; 使用配置的 6 点校正曲线对样品目标各种亚硝胺化合物进行内标法定量分析, 校正曲线浓度范围 5~400 pg/μL, 经过线性回归得到的线性方程相关系数均大于 0.997; 10 μg/L 9 种 N-亚硝胺混标溶液、回收率标准物质 NDMA-d6 及内标物质 NDPA-d14 标准溶液色谱分析(图 3)。

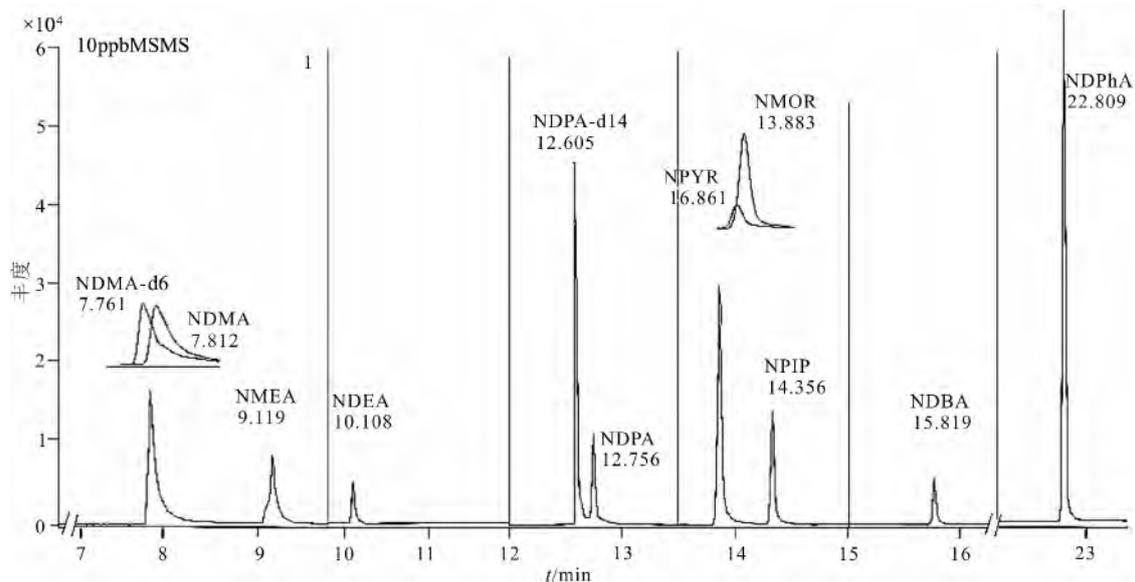
图3 10 $\mu\text{g/L}$ 9种N-亚硝胺混标溶液、NDMA-d6及NDPA-d14标准溶液色谱图

Fig. 3 A chromatogram of a mixture of 9 N-nitrosamine standards with added internal standards NDMA-d6 and NDPA-d14 using GC-MS/MS

2.3 方法检出限与质量监控

为了保证分析过程的质量,每个样品试液均加入回收率指示物 NDMA-d6,回收率计算公式为

$$\text{回收率} = \frac{\text{实际检测值}}{\text{空白样品检测值} + \text{加标含量}} \times 100\%$$

经实验优化本批测样回收率范围为 76%~111%。

本方法一次可测定 9 种亚硝胺化合物,各种亚硝胺检出限见表 1。

表 1 9 种 N 亚硝胺名称及测定检出限

Table 1 List of names and detection limits for 9 N-nitrosamines

序号	缩写	名称	检出限/($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	NDMA	N-亚硝基二甲胺	0.80
2	NMEA	N-亚硝基甲乙胺	0.55
3	NDEA	N-亚硝基二乙胺	0.46
4	NDPA	N-亚硝基二正丙胺	1.01
5	NDBA	N-亚硝基二正丁胺	1.53
6	NPYR	N-亚硝基吡咯烷	0.34
7	NPIP	N-亚硝基哌啶	0.36
8	NDPhA	N-亚硝基二苯胺	2.19
9	NMOR	N-亚硝基吗啉	0.91

本次总共取得 6 对同号平行样相对误差测定结果(表 2)。表 2 给出了检出率较高的 5 种 N-亚硝胺平行样对比 A、B 值,共计 19 对数据。结果显示,超高和超低含量样 A、B 之间出现较大的差值,含量处于 1~50 ng/L 范围内的 A、B 值差值较小。只计算 16 对含量处于 1~50 ng/L 样品的 A、B 值相对标准偏差平均值为 21.87%。本研究区亚硝胺含量处

于 1~50 ng/L 的水域,对评价和管理环境-饮水水质最具有重要意义。实验方法能保证样品的高灵敏度检出,同时能满足测定区域亚硝胺浓度变化幅度大(0.34~500 ng/L)的检测要求,表 2 示出的测定结果标准偏差值即方法精确度是合格的,文中所给出的亚硝胺测定全部数据是可靠的。项目经优化试验新建的方法,适用于测定自然水体、环境水和饮水背景级超微量 N-亚硝胺检测及追踪研究病区直接致癌物质亚硝胺的形成机制和赋存条件。

表 2 6 对同号平行样 5 种亚硝胺测定结果

Table 2 Result of parallel testing of 5 nitrosamines from different water occurrences

送样编号	平行水样性质	检测样品的亚硝胺含量/($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)				
		NDMA	NDEA	NMOR	NDBA	NDPhA
SDW1506	A	20.27	3.01		15.10	3.95
	涌河水					
	B	22.18	3.03		17.00	3.97
SDW0009	A	208.67	3.99	6.60	2.10	5.25
	河水					
	B	307.00	3.66	5.23	5.37	3.78
SDW01	A	69.30	1.24	2.12	0.99	
	鱼塘水					
	B	37.43	0.53	3.16	0.32	
SHW1506	A	79.49	5.98		25.25	
	鱼塘水					
	B	47.76	4.72	2.12	33.50	
SHW007	A	5.32	0.51		1.54	
	自来水					
	B	2.14	0.38			
GXW1506	A	1.31				
	河水					
	B	1.16			3.21	

实测 SHW1512 和 SDW1516 号样品亚硝胺 GC-MS/MS 色谱图见图 4 和 5。

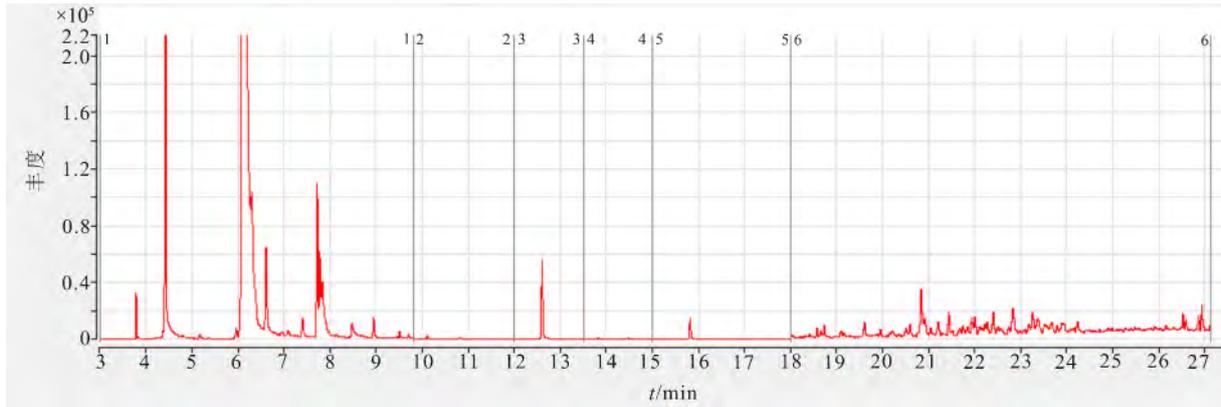


图4 四会黎寨居民自来水 SHW1512 号样亚硝胺 GC-MS/MS 图

Fig. 4 A GC-MS/MS spectrum of N-nitrosamines in sample SHW1512 collected from Lizhai drinking water, Sihui

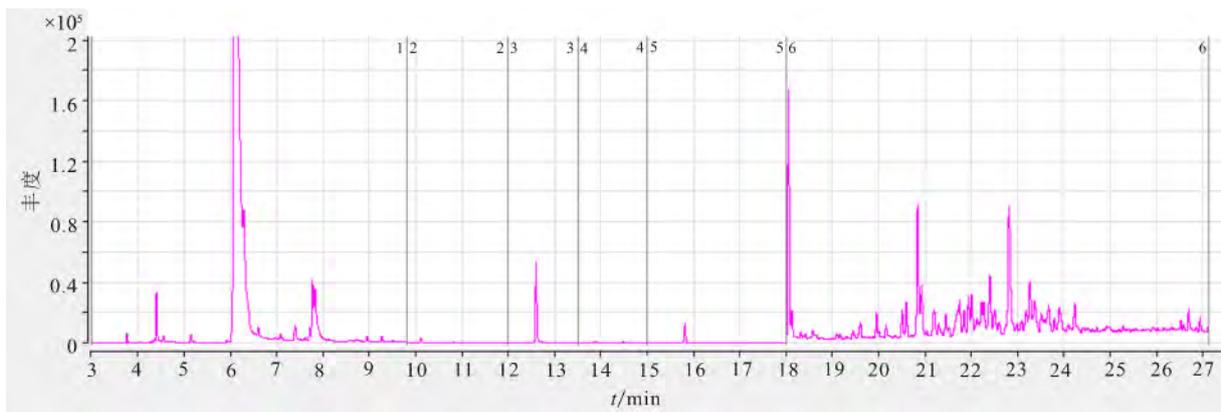


图5 顺德勒流鱼塘水 SDW1516 号样亚硝胺 GC-MS/MS 图

Fig. 5 A GC-MS/MS spectrum of N-nitrosamines in sample SDW1516 collected from Leliu fishing water, Shunde

3 珠江三角洲和左江盆地癌病区生态地球化学调查和采样

3.1 重点调查病区概况

(1) 佛山市顺德病区。珠江三角洲为北、西和东江携带的冲积物海陆交互沉积形成的三角洲平原, 属热带-亚热带生态地球化学大区, 高温多雨气候, 年平均气温 $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 年均降水量 $1\ 800\ \text{mm}$ 。农业资源丰富, 农、林、渔、养殖业全面高度发达。改革开放以来, 地区工业、交通及服务业经济迅猛发展, 经济总量大幅提高, 现代化、城市化水平居全国前列。顺德处于珠江三角洲中心, 为高工业开发区, 佛山、中山属同区, 据统计 2016 年顺德区国民生产总值(GDP) $2\ 793.2$ 亿元, 年增长 8.1% ^[39]。数百年来流行地方性以肝癌和鼻咽癌为主的肿瘤病, 至今发病率居高不下。区内从乐从、龙江、勒流到杏坛各镇地域历史上属高发区, 肝癌死亡率达 $20\sim 40$ 例/10 万人。全区广泛分布地下水涌出点, 大流量

涌水形成涌河。本区为基塘养种立体农业典型区, 研究发现癌症高发区与区内发达的基塘农业分布区大体吻合, 为追踪致癌物质提供了重要的生态地球化学线索。

(2) 肇庆市四会病区。地处珠江三角洲西北边部, 具低山、河谷盆地地形, 是我国乃至世界鼻咽癌、肝癌高发地区, 多年鼻咽癌死亡率处于 $16\sim 19$ 例/10 万人, 高发区集中在龙江河谷洼地龙湾镇附近一带^[3,16,19,21], 向两侧发病率降低。龙江河谷带地势平坦, 村镇密集, 发育基塘农业。四会处于两条区域大断裂带交汇点, 区内记录第四纪区域断陷构造活动的“地下森林”埋藏层发育(见图 6)。四会区工业生产较分散, 与珠三角腹地比规模小。经实施改水等多项措施, 近年癌症死亡率有所降低, 但发病率未见根本改善。

(3) 广西扶绥肝癌病区。扶绥为典型肝癌老病区, 肝癌发病率和死亡率在全国曾属最高, 分别为 69.99 例/10 万人(2009)和 53.46 例/10 万人(2014)。自 20 世纪 70 年代进行发病登记、调查研究、改水、

食物防霉等防控和治疗,发病和死亡率有所下降,但仍属高发区^[4,23]。扶绥县沿北江由龙头到渠旧镇地处左江河谷盆地,地势低洼,岩溶地貌、暗河发育,地表缺水,早年群众饮渠塘水,引高发肝癌。该区为我国最早检出饮水高含亚硝胺地^[7,30],本研究重点是扩大检测目前还在饮用的含量虽低但仍属超标的饮水及环境水亚硝胺。

3.2 流行病学与生态地球化学结合调查方法

探索了针对地区性癌症研究的流行病学调查与生态地球化学调查相结合的方法。内容包括:发病历史和现状调查、地质-地球化学环境观测和采样;对病区村镇基层医务人员、病户和病人进行采访,了解当地发病史、高发年龄段、癌病种类、治疗、防控和现状等,并制表统计。调查发现,病区祖辈数百年来流行高发以肝癌、鼻咽癌为主的多种癌症,40岁以上高发,男多于女,经多次改水后多地发病率未见减轻。采访对象一致认为近年来本地癌症发病比以前更多了,医卫人员认为是近年工业开发和污染的结果。由于国家重视和治疗技术进步,近年来癌症死亡率下降,局地发病率得到控制,但仍属高发区。

同时对病村进行所处地质构造环境、第四系沉积物类型、土壤、地形地貌、水系、饮用水源,以及工农业发展及污染、基塘农业和改水情况进行调查和采样,对饮用水源、水库以及一些病区特有的“地下森林”(图6)埋藏地进行调查和采样。



图6 四会区地下古森林挖掘坑及淤水采样

Fig. 6 Excavation of underground ancient forest in Sihui and surface water sampling

病区调查及地质观察表明,测区癌症高发宏观地质生态环境特征为河谷、断陷盆地、沼泽洼地、江河下游河涌河网带,以及封闭积水和基塘农业密集的低洼滞水地带。测区为历史上以鼻咽癌和肝癌为主的肿瘤病区,属于地区性流行的古老癌症;工业化前病因主要由所处生态系统的地质构造、地形、水文、气

候、植被等方面不利条件,癌症由自然形成的饮水亚硝酸盐、硝酸盐及新查明的亚硝胺等直接与间接致癌物质引发,属典型水土病,也是一种生态地质灾害。工业化后,环境和饮水中叠加了亚硝胺污染,加重了发病率。

3.3 布样、采样和致癌物质追踪

根据前人文献资料,选择顺德、四会、佛山、中山和扶绥5地为代表性病区,采取按各生态系统为单元控制性布样的原则。即系统内,选择重、轻病村和对照点,按各种水域类型控制采样,遇有特殊水域,如水库、钻孔、山泉出现时也应采样。在四会和扶绥等地边部和外围安排了清洁对照区/点布样。两广5病区,共计布39处观测点,采集75件水样,涵盖10种水域产状类型。

测定亚硝胺的水样产状类型有地下水(手压井水、村古井水、涌水、山泉水、深钻井水)、地表水(鱼塘水、沟渠水、江河水等)和饮用水(自来水、水库)。采河、渠、塘、古井、库等水样使用不锈钢自沉样器沉入水下1 m深处采取,手压井、自来水样在龙头出水口放水20 s后采取。野外现场使用Multi3430型德国产WTW三通道多参水质分析仪,测定水样的水温、深度、pH、Eh、电导率等指标,水质分析仪在使用前经过标准溶液校正。采样点使用GPS定位经纬度,填写专制表格。

经对水样“四氮”(NH₃-N、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N)等生态地球化学指标和9种N-亚硝胺测定结果进行综合分析,结合病区生态系统地质、水文环境背景研究,基本查明了病区致癌物质的踪迹。以顺德肝癌高发区三氮为例,地表水中NH₄⁺、NO₂⁻、NO₃⁻平均含量分别是正常(非病和低发病)区的14.63、48.85、23.54倍,地下水中NH₄⁺、NO₂⁻、NO₃⁻,平均含量分别是正常区的2.56、603、36.66倍,大量样品测出超标结果,显示本区水体中硝酸盐、亚硝酸盐、铵-氨态氮含量普遍超高、富集。特别是地下水中的NO₂⁻为正常区的603倍,为高超标数据。综合对比三氮超标水样出现的地质生态环境认为,测区易形成和保存致癌物质及其前体物—氮化合物的地球化学条件是常温常压、酸性、弱氧化、富含有机质的封闭滞水环境,测区水体高度富氮营养化,并且存在有利于氮—硝态和铵态离子转化成致癌性化合物亚硝胺的环境。三氮是形成N-亚硝胺的前体物质,实测水体三氮和化学耗氧量超标是指示含致癌物质的常规易测地球化学指标,因此

可认为高三氮物质是间接致癌物质。

4 珠江三角洲和左江盆地环境-饮水 N-亚硝胺测定结果和分布特征

使用改进的方法在两广顺德、四会、佛山、中山、扶绥 5 处癌症调查病区自然水体、环境水及饮水中首次发现了微量直接致癌物质 9 种亚硝胺化合物。从两省病区 75 件水样中总计获得 675 个测定结果, 测得亚硝胺最高含量 307 ng/L, 最低 0.34 ng/L, 亚硝胺总检出率为 40%。按美、加、德等国家饮水 N-亚硝胺卫生标准(10 ng/L), 总体超标率 15%, 其中饮用水样的超标率为 12%。

表 3 和 4 列出了样品中检出最多的前 6 种亚硝胺, 并按水类型和病区统计结果。

4.1 两广地区环境-饮水亚硝胺按水样产状类型分布特征

(1) N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 和 N-亚硝基二正丁胺 (NDBA) 为测区均值、峰值、检出率、超标率最高的化合物。次高检出的化合物为 N-亚硝基二苯胺 (NDPhA) 和 N-亚硝基吡咯烷 (NPYR), 特点是检出样数多, 但超标数据较少。亚硝基二乙胺 (NDEA) 等其他 5 种 N-亚硝胺检出数较低, 个别出现高值或超标。

(2) 按水样的产状类型, 江河水 and 鱼塘水检出和超标率最严重, 均值和峰值突出高, 超百 ng/L 的样大多出自这两种水。河水分为两种产状: 上游为外源江河水的较清洁; 而源于区内涌河水及受工业污染河水, 检出亚硝胺种类多, 超标严重, 多现离群高值。

(3) 古井水、手压井水、自来水和涌泉水的亚硝胺有相近似的含量统计特点, 即 N-亚硝基二甲胺和 N-亚硝基二正丁胺均值和峰值均为不高的超标值 (超 1.5~2 倍), 这几类水样大多采自 0~20 m 深度的地下水, 属本区代表性具有特殊产状的自然水层。

(4) 由于本区三角洲沉积层、土壤、地下水普遍富氮营养化, 各种产状水体普遍富含异常或超标的 NH_4^+ 、 NO_2^- 和 NO_3^- 的氮化合物, 在有利条件下易形成胺类和亚硝胺化合物。如鱼塘水, 其水源为地下水或涌水, 处于弱氧化、偏酸性、富有机质和封闭—弱交换环境中, 容易形成和保存亚硝胺类化合物。

(5) 测定结果证实, 当前供应的多处饮水系统, 如水库水和住户自来水亚硝胺超标, 总体统计包括多年前曾为饮用的手压井和古村井水样亚硝胺超标率为 12%, 应引起特别关注。据加拿大等国际有关自来水检测报道, 自来水厂添加的消毒剂如氯胺杀菌剂等可能是自来水亚硝胺的来源, 这类问题有待扩大和深入研究。

表 3 两广地区水样按水产状类型 6 种 N-亚硝胺含量统计表

Table 3 Summary of 6 N-nitrosamine content in different water occurrences in Guangdong and Guangxi provinces

水样产状	样品数	N-亚硝基二甲胺(NDMA)					N-亚硝基二乙胺(NDEA)					N-亚硝基吗啉(NMOR)				
		最大值	最小值	平均值	检出率	超标率	最大值	最小值	平均值	检出率	超标率	最大值	最小值	平均值	检出率	超标率
鱼塘水	21	114.0	4.81	42.39	90	81	15.59	0.53	3.41	81	14.3	8.11	1.94	4.23	39	0
古井水	9	37.8	2.10	16.27	89	56	2.95	0.52	1.90	89	0	4.79	4.79	11	0	
手压井	7	36.4	4.29	14.66	100	57	4.59	0.65	2.25	86	0	—	0			
自来水	12	51.3	1.04	18.28	100	67	3.85	0.38	2.02	92	0	—	0			
涌钻水	10	160.1	2.5	47.6	80	70	3.58	3.01	3.28	40	0	8.90	6.34	7.60	20	0
江河水	16	307.0	1.31	55.0	100	62.3	6.79	0.46	3.16	62.5	0	6.60	1.00	3.32	43.6	0
水样产状	样品数	N-亚硝基吡咯烷(NPYR)					N-亚硝基二正丁胺(NDBA)					N-亚硝基二苯胺(NDPhA)				
		最大值	最小值	平均值	检出率	超标率	最大值	最小值	平均值	检出率	超标率	最大值	最小值	平均值	检出率	超标率
鱼塘水	21	4.01	0.43	1.25	52	0	66.60	0.32	17.6	81	48	54.40	6.10	18.75	38	24
古井水	9	0.91	—	0.91	11	0	19.12	1.79	9.70	78	45	—	0			
手压井	7	5.45	0.95	3.20	28.6	0	27.86	3.99	16.92	57	43	5.32	2.70	3.60	43	0
自来水	12	2.91	1.29	2.10	16.6	0	26.95	2.13	13.06	92	50	4.30	4.30	8.3	0	
涌钻水	10	12.33	0.34	4.40	50	10	68.01	1.72	16.04	80	40	30.0	2.83	11.42	80	30
江河水	16	144.4	0.38	18.44	56.3	6.3	30.35	1.89	9.46	81.3	31.3	22.70	2.97	8.54	56.3	18.8

注: 各物质含量单位为 ng/L; 检出率、超标率单位为 %; 超标率评价的标准值为 10 ng/L。

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2019, 26(2)

表 4 两广癌症调查区环境-饮水 N-亚硝胺按病区分布统计表

Table 4 Distribution of 6 N-nitrosamines in different cancer endemic regions in Guangdong and Guangxi provinces

病区	样品数	N-亚硝基二甲胺(NDMA)					N-亚硝基二乙胺(NDEA)					N-亚硝基吗啉(NMOR)				
		最大值	最小值	平均值	检出率	超标率	最大值	最小值	平均值	检出率	超标率	最大值	最小值	平均值	检出率	超标率
四会	23	144	2.14	28.02	100	47	11.46	0.38	3.12	100	4.3	4.86	1.94	2.97	13	0
顺德	29	307	7.26	60.69	96	86	15.59	0.46	3.20	79	3.5	8.90	1.15	4.84	48	0
佛山	4	70.83	2.1	33.4	100	75	4.5	0.54	2.31	100	0	1.0	1.0	25	0	
中山	4	24.1	8.4	16.3	75	50	2.77	2.10	2.44	50	0	—	—	0	—	0
扶绥	13	51.3	1.2	11.9	77	31	3.52	0.50	1.71	30	0	—	—	0	—	0

病区	样品数	N-亚硝基吡咯烷(NPYR)					N-亚硝基二正丁胺(NDBA)					N-亚硝基二苯胺(NDPHA)				
		最大值	最小值	平均值	检出率	超标率	最大值	最小值	平均值	检出率	超标率	最大值	最小值	平均值	检出率	超标率
四会	23	5.86	0.60	1.85	34.8	0	33.5	1.54	18.48	69.6	52.2	13.2	2.70	5.28	21.7	4.3
顺德	29	144	0.34	11.14	55	3.5	66.6	0.32	11.79	86	35	54.4	2.83	12.12	79	31
佛山	4	3.38	3.38	25	0	12.6	0.35	5.76	100	50	—	—	0	—	—	0
中山	4	12.3	0.91	6.62	50	25	68.0	11.11	30.54	100	100	28.4	28.4	25	25	—
扶绥	13	1.85	0.78	1.20	23	0	17.2	2.12	7.13	77	31	—	—	0	—	0

注:各物质含量单位为 ng/L;检出率、超标率单位为%;超标率评价的标准值为 10 ng/L。

4.2 两广癌症病区环境-饮水样亚硝胺按病区分布特征

(1)各种亚硝胺检出和超标最多的城市是顺德,其中 NDMA 和 NDBA 等 5 种亚硝胺的峰值严重超标,4 种均值超标,总体高于其他病区。调查和资料报道证实,5 城市中顺德区工业发展最强,污染最严重,同时该区存在大量地下涌水,自然高铵涌水源与污染叠加,致亚硝胺超高,肝癌高发区面积大,死亡率曾达 22~44 例/10 万人(表 5)。佛山和中山情况与顺德相似,表 4 中后四项具高分子量亚硝胺平均值、峰值、检出率、超标率都较高,显示污染叠加型亚硝胺组合谱特征。

(2)四会区出现 N-亚硝基二甲胺(NDMA)和 N-亚硝基二正丁胺(NDBA)高检出、高峰值和均值超标的多见模式,其余 4 项只见个别高值。四会为珠三角鼻咽癌典型高发老区,工业发展程度低于顺德等珠三角腹地。四会亚硝胺组合接近自然古老癌

病区地下水和井饮水的亚硝胺组合模式,代表本区中浅层地下水亚硝胺组合基本特征。

(3)广西扶绥与珠三角区比只有 NDMA 少量高超标值,均值也超,NDBA 有超标值但均值不超,总体低于珠三角区,两广病区有相似的形成亚硝胺条件,广西区总体污染较轻。

(4)调查发现,各测区水域亚硝胺变化因素复杂,原设计为清洁区对照点的样品实测出亚硝胺超标的结果,如四会剖面第 SH2 号点,地处龙江支流上游,山溪水样分析结果三氮不超标(图 7),但调查中 2 号点村癌症发病严重。采自中山市山泉水样设计也属清洁对比样点,但实测结果 N-亚硝基二正丁胺(NDBA)和 N-亚硝基二苯胺(NDPHA)高超标。这种现象有些属于新增的病区,另一些预示存在未知的亚硝胺污染源。而另一方面,在前人资料划为重发病区的布点中,会出亚硝胺未检出或低值样点,如佛山上元村古井水。

表 5 四会、顺德病区环境-饮水亚硝胺含量与癌症死亡率对比

Table 5 Comparison of nitrosamine contents in environmental and drinking waters and cancer mortality rates between the Shunde and Sihui cancer endemic areas

测区	全部样 6 种亚硝胺平均值总和/(ng · L ⁻¹)	饮水样 6 种亚硝胺平均值总和/(ng · L ⁻¹)	病区癌症高发区死亡率	2016 年地区年工业增加值/亿元	工/农业产值比
四会	59.72	29.02	16~19 例/10 万人	179.36	3.15/1
顺德	103.78	42.47	20~40 例/10 万人	1597.7	36.5/1

注:2016 年地区年工业增加值引自文献[39]。

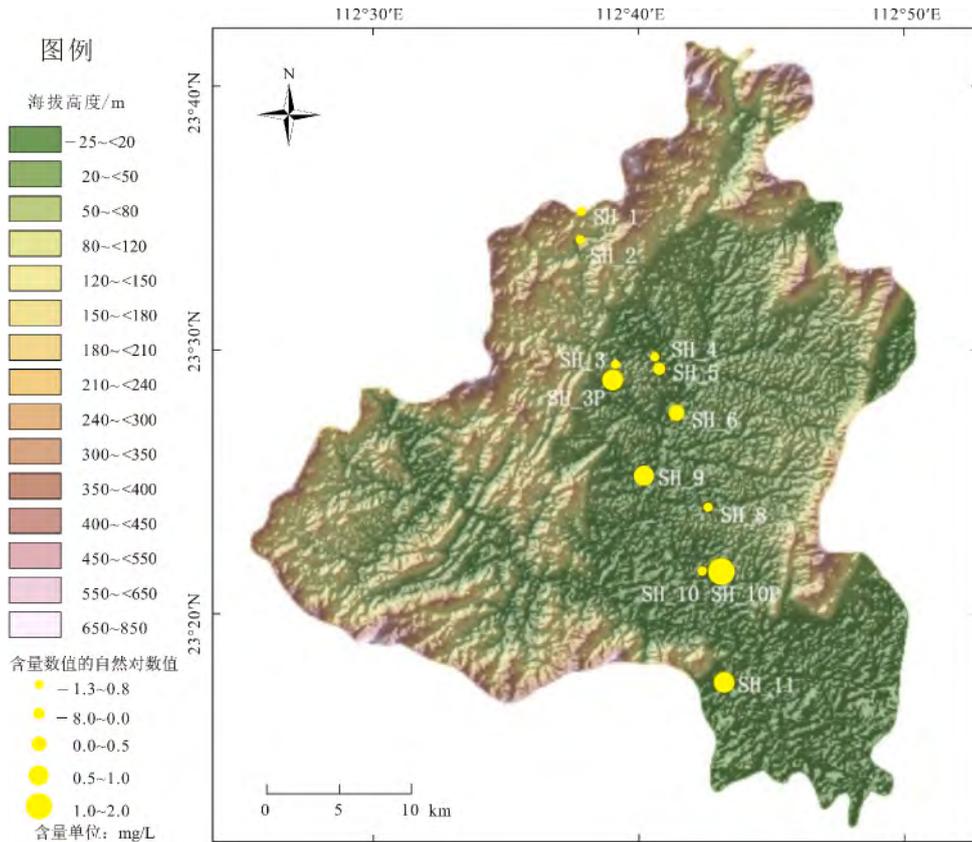


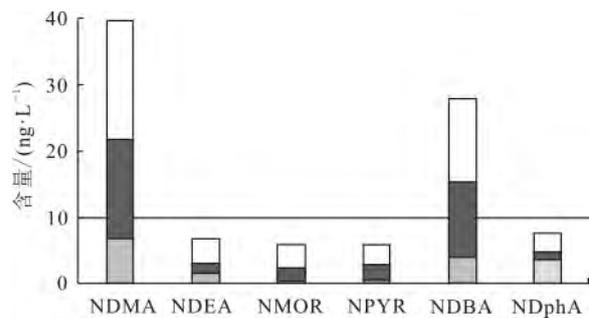
图 7 四会测区采样点位及水样氨态氮+亚硝态氮生态地球化学图

Fig. 7 An ecogeochemical map of the Sihui area, showing sampling sites and associated ‘ammonia nitrogen+nitrite nitrogen’ content in water samples

4.3 珠江三角洲腹地中浅层地下水自然态亚硝胺组合谱

由表 3 可见, 古井水、手压井水和自来水及部分涌、泉水的亚硝胺有相近似的含量统计数值, 即 N-亚硝基二甲胺和 N-亚硝基二正丁胺均值和峰值为不高的超标值, 前者高于后者。这是分析数据表中最常见的亚硝胺组合模式, 在本测区有代表性。选择统计了取自上述 4 种水样中工业污染较轻的样品 17 件, 6 种亚硝胺统计结果 (图 8) 显示, NDMA 和 NDBA 两种亚硝胺含量峰值超标较多, 均值超标不多 (2~1.5 倍), 其余 4 种亚硝胺检出率低, 无超标结果。N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 的含量范围为 39.96~6.82 ng/L, 平均值 21.77 ng/L; N-亚硝基二正丁胺 (NDBA) 的含量范围为 27.86~3.99 ng/L, 平均值为 15.54 ng/L。

据采样记录, 17 件水样除少量水库和河水样外, 其余大多采自测区 1~20 m 地下水层, 属于珠江三角洲特有的中—浅层地下水, 即自然成因含两种亚硝胺超标水, 也是本区工农业经济发展和人民生活开发利



图中纵坐标为亚硝胺含量, 白柱顶为峰值, 黑白柱界线为均值, 灰柱顶为最低值。

图 8 珠江三角洲中浅层地下水自然态亚硝胺谱图

Fig. 8 A nitrosamine composition spectrum of the middle-shallow underground water in the Perl River Delta

用最多的水源层。从本次采样的范围上分析, 样品分布从珠江三角洲西北部四会到南部的中山, 穿过珠江三角洲全区, 水样主要采自肝癌、鼻咽癌高发区, 据此证明癌症高发与区内超标亚硝胺地下水有关。这段层位一些地下水层是珠江三角洲地区独有的自然含致癌物质水, 可能是本区数百年高发广东癌的主要原因。

4.4 环境-饮水 N-亚硝胺与癌症的关系

将表 4 中四会和顺德两病区 6 种亚硝胺含量平均值分别相加求得总和值, 四会 23 件水样 6 种亚硝胺平均值总和为 59.72 ng/L, 顺德 29 件水样为 103.78 ng/L, 总和值代表两区环境-饮水亚硝胺含量的总体水平。由此可见, 水样 6 种亚硝胺单独化合物或许不全超标, 但一个样品多种化合物加起来超标倍数大为提高, 其致癌性也明显增大。两病区数值对比, 显示出顺德环境-饮水亚硝胺含量总体是四会的 1.74 倍。1991 年曾水泉等^[3]给出的两个典型地区癌症高死亡率村镇分布范围也是本次研究采集水样测定亚硝胺的主要范围。将亚硝胺总和值与死亡率列入表 5 中。

表 5 中全区 6 种亚硝胺平均值总和为包含饮水和各种环境水的全部样, 可见按平均每件样所含 6 种亚硝胺总加和值, 顺德区明显高于四会区。饮水样 6 种亚硝胺总和平均值, 为只统计饮水样结果, 包括自来水、水库和手压井水, 即涵盖现在居民饮水和不久前曾是饮水的样品, 数据同样显示顺德明显高于四会。表 5 第 4 列为引自 1991 年曾水泉等^[3]根据广东省 1970—1986 年恶性肿瘤死亡回顾调查资料, 在顺德和四会各圈出 3 片总面积约为 360 和 240 km² 的癌症高发区死亡率值; 表 5 中数据显示, 顺德高发区(以肝癌为最高)死亡率大体为四会的两倍。据此证明, 地区饮水和环境水含高超标亚硝胺应是引发居民恶性肿瘤的主要原因, 二者具有平行增长的趋势。表 5 中还给出了顺德和四会 2016 年工业增加值和工/农业产值比数据, 显示出工业开发和排污是地区环境和饮水超高值亚硝胺的主要原因。调查发现, 工业污染带来的水体亚硝胺化合物组成和分布具有明显的特征, 如在顺德、佛山和中山样品亚硝胺组合谱中高分子量亚硝胺和特高离群值出现较多, 且含量不稳定, 两次采样差别常较大。而以四会为代表的以自然富集为主低污染叠加的水体中无高分子量亚硝胺化合物且离群高值少见, 含量变化较稳定。总之, 两类典型生态系统病区, 因工业污染因素, 显示出癌症种类、发病史和发病率的差别。

此外, 四会、顺德检测数据还显示, 在高发区内常出现低发病村, 这种现象印证了医学界普遍公认的观点, 即癌症发病及病程变化受极其复杂多样的因素影响。

5 珠江三角洲地区水/土富氮营养化与氮物质来源

深入研究和系统评价珠江三角洲地区含超标亚硝胺地下水的成因和制约因素有重要意义。区域氮物质来源、富集和储铵构造与生态地球化学环境是主要影响因素。

5.1 区域土壤和地下水富氮营养化

(1) 据广东省地质调查院 2011 年完成的《广东省珠江三角洲经济区区域多目标地球化学调查图集》^[40], 在三角洲腹地(佛山—顺德—中山)深、表层土壤中圈出大片高 N 异常带, 表层土壤 N 平均值达 1 486.87~1 540.70 μg/g(表 6), 是中国东部土壤 N 基准值(440 μg/g)的 3~3.5 倍, 是珠江三角洲区域土壤 N 平均值(875 μg/g)的 1.76 倍, 同时深层土壤 N 众数值达 2 000 μg/g。据此表明珠江三角洲土壤及沉积层存在区域性自下而上的整体富 N 异常带, 可称作区域富氮营养化。深层土壤的高氮含量表明, 地表土壤氮异常不属农业施肥的结果, 而是源自三角洲沉积层原生形成的高氮异常。

表 6 珠江三角洲经济区多目标地球化学调查表层土壤异常查证剖面 N 平均值^[40]

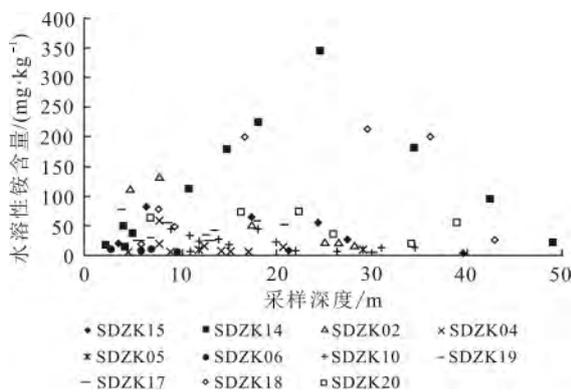
Table 6 Mean value of surface soil anomaly profile from the geochemical survey in the Pearl River Delta^[40]

地区	剖面号	样品数	N 平均含量 (μg·g ⁻¹)	成土母质
珠江三角洲腹地	L1-1 新会—港口	104	1 488.21	三角洲沉积层
	L1-2 港口—新塘	102	1 486.87	三角洲沉积层
	L2 南庄—石涌	79	1 540.70	三角洲沉积层
广花平原	L3 花都	201	1 224.69	河流冲积平原沉积层
珠江三角洲外围区	L4-2 恩平—金鸡	42	855.66	砂岩基岩
	L6 九佛	94	968.79	Ar-Pt 基岩
	L9 深圳—惠东	87	827.34	花岗岩基岩
全国土壤 N 基准值			440	
珠江三角洲区域土壤 N 基准值			875	

由表 6 可见, 珠江三角洲腹地除地理学含义外, 还包含地质学含义, 即其成土母质同为三角洲海陆交互沉积层 Q₄^{fm}, 而三角洲边部和外围表层土壤之下为各时代基岩或其他性质的沉积层。区域多目标地球化学调查深层土壤样取自地表以下 1.5~2 m 深度, 已采到基岩风化层, 其 N 含量远低于三角洲沉积 Q₄^{fm}。由此证明, 珠江三角洲腹地厚达 20~40 m 的

三角洲沉积建造从上到下 N 属原生沉积高含量, 构成高度富氮营养化沉积层, 为区域氮来源。

(2) 2008 年广东地质调查院水工环组完成的报告《珠江三角洲地区地下水污染调查评价》^[41] 发现, 测区内南头—东升、横沥—三角—民众等珠江三角洲腹地存在高铵地下水层。在 40 个钻孔中有 32 个孔测得地下水铵氮 ($\text{NH}_4^+ \text{N-N}$) 含量超过 10 mg/L, 最高达 370 mg/L (北涌—水口肥水区), 平均值为 91.29 mg/L。在钻孔垂直剖面图上, 铵在三角洲沉积含水层中从上到下有总体富集的趋势, 最富高铵水层在沉积剖面的偏下或底层 (图 9)。据此三角洲腹地地下水为普遍高度富氮营养化地下水。该区处于三角洲江河下游河网密集区, 历史上农民创造了独具特色的“基塘农业”立体种养模式。为挖塘养鱼开发了浅层地下水, 发现其中含高铵而成为一种高效的天然肥料, 称为“肥水”。高铵地下水在酸性—弱氧化、富含有机质条件下, 如浅层地下水层、养鱼塘、沟渠、沼泽等水域及土壤中氮易转化为亚硝酸盐, 是致癌物质亚胺胺的前期物。1991 年曾水泉等^[3] 发现, 珠江三角洲肝癌高发区大体与基塘农业范围相吻合。综合分析本区高铵地下水的存在和基塘农业对其开发情况, 并分析 N 化合物在这一环境中的亚硝态转化作用, 则可将基塘农业与地区性癌症联系起来, 暗示了珠江三角洲癌症高发原因的线索。



符号为水样图例和钻孔编号。

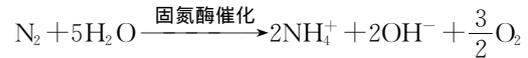
图 9 珠江三角洲顺德—新会地区钻孔可溶性铵随深度的变化^[41]

Fig. 9 A plot of soluble ammonium concentration vs. sampling depth for different samples collected in the Shunde-Xinhui area, Pearl River Delta. Data adapted from [41]

据此, 珠江三角洲腹地沉积层、土壤和地下水都处于富氮的区域地球化学环境中, 形成一种自然高氮生态系统, 为本地区独有的表生地球化学环境背景。

5.2 区域铵-氮来源: 生物地球化学固氮作用

(1) 区域生物固氮作用。大气圈为地球最重要的氮储积库, 大气 N_2 经过有机和无机 (闪电高温) 的固氮作用才能变为化学活性态化合物成分, 参加生物和地球物质循环。化学反应为



NH_4^+ 进一步通过氨同化或光合作用形成各种氮的生物有机化合物, 如动植物蛋白质 ($\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{N}_{18}\text{SO}_{22}$) 含氮 10%~16%, 叶绿素、色素、维生素等都是生物体含氮化合物; 地球生物圈含氮平均值为 0.3%。生物固氮作用遍及全球, 包括大陆和海洋。因此大陆植被茂盛及生物总质量大的地区, 生物固氮通量最强。在别列尔曼等^[42] 划分的湿热气候带, 如热带和亚热带雨林景观区, 生物质年生产量约为 1 300~3 000 t/km², 区域植被生物总量 20 000~70 000 t/km²; 而在温带农耕和阔叶林景观区生物质年生产量约为 50~100 t/km², 区域植被生物总量 200~600 t/km²。热带和亚热带植被区生物质年产量高于中温带约 30 倍, 生物总量高 100 多倍。由此可见, 生物大气圈固定 N 的强度主要受气温、降雨量及植物总生长量制约。第四纪以来, 珠江三角洲处于湿热气候带, 繁茂植物群具有高强度从大气固氮和合成有机氮的功能。因此, 珠三角区域水/土富氮营养化作用, 具有大气候带地理生态有利条件的背景。

(2) 降解氮的赋存形态与地下水铵储积库。珠江三角洲自第四纪全新世以来, 长期处于亚热带高温多雨气候环境。三角洲海陆交互相沉积层 Q_4^{fm} 中, 保存的浅海相富含蚝 (牡蛎) 贝类化石的泥质层和沿西江发现的多处水松“地下森林”埋藏层^[43], 记录了当时繁茂的海、陆生物生长和持续强势的生物固氮蓄氮作用, 这一时期是三角洲沉积层聚氮、储氮的主要时期。本次调查在四会大沙镇地下古森林挖掘坑中采集淤水 SH11W-3 号样, 测得铵离子含量高达 4.0 mg/L (图 6)。

动植物死亡后含氮化合物, 如蛋白质、叶绿素等经降解作用成为小分子量化合物, 如以氨基酸等形式存在于腐殖质、泥炭、沥青、碳质页岩等沉积物中并被埋藏, 进一步通过水解、氧化 (硝化) 等降解作用最终变为无机铵离子或氮氧化物。氮的表生地球化学特征是极难形成氮的表生独立矿物, 如钾、钠硝石等。大部分有机氮化合物硝化、矿化形成表生稳定的易溶态的无机离子和氨气, 如 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、

NH_3 、 NO 、 NO_2 等, 储集于区域高铵、高氮地下水层和地表水域, 成为易转化为亚硝酸盐和 N-亚硝胺的前体物质。

5.3 珠江三角洲三水盆地储铵构造

珠江三角洲盆地是自晚白垩世以来第三纪和第四纪连续经历拗陷活动的构造盆地。其西、东两侧以沿西江和珠江发育的两条大断裂为界: 西江断裂带也称三洲—西樵山大断裂, 走向北起四会经大沙—三水—高明—鹤山—江门—新会—珠海—线入海, 全长约 200 km, 两侧发育多条平行次级断裂, 具张剪性特征, 1445 年四会和 1905 年磨刀门曾发生 4~5 级地震, 因此为新构造期中度活动断裂; 盆地东侧为珠江口断裂, 也称文冲—狮子洋断裂, 延伸约 100 km, 走向为 335° , 倾向 SW。两条大断裂之间形成宽约 50~70 km 的沉降盆地, 称为三水—顺德盆地, 沉积了第三和第四系的三角洲建造, 最大厚度 46 m。

本次工作查明四会龙江盆地为断陷盆地, 盆地两侧 NE 走向中低山坡壁陡峭, 见断层面, 中间夹一片近矩形的低洼龙江河谷地。区域上四会为两条大断裂(吴川—四会断裂和西江大断裂)的交汇点, 第四纪初以来构造沉降和地震活动强烈。本次观测和采样的位于四会以南大沙镇地下森林层产状也证明了西江大断裂的断陷活动特征(图 6)。据报道^[43]自新中国成立以来, 在广东省的广州南海、四会、大沙、三水、高明、鹤山、江门等地均发现地下埋藏多层古树木层, 古林木与活树木比较已失掉水分, 只剩多孔木质纤维, 质地松软、不透水, 有弹性的称软木, 适于制瓶塞等, 在地质学上相当于成煤作用的初期阶段产物。古森林生长茂盛排列紧密, 树直径大多 1 m 以上, 树形高大枝干完整, 鉴定为水松。古水松林层埋藏于地下, 距地表 2~6 m, 在挖掘坑剖面上常见上下两层森林层, 最多出现三层剖面。经¹⁴C 法同位素定年, 地下森林生长年龄约 8 000~2 000 a。

珠江三角洲古森林层埋藏, 首先证明本区第四纪全新世以来处于亚热带湿热气候环境, 快速生长的水松等植物群具有强大的固氮和蓄氮功能, 因此, 以古森林为代表的繁茂植被是本区水、土富氮营养化的主要贡献因素。同时, 古森林层多期断陷叠层产状补充证明三角洲盆地的西侧断陷构造持续多次活动。古森林层储有高浓度的 NH_4^+ , 因此本区水、土富氮营养化和高铵地下水带分布受第四纪区域构造沉降带控制, 在一定程度上也制约致癌物质亚硝

胺的形成和保存。

总之在珠江三角洲腹地及其西、北延伸构造带上, 特有的热带、亚热带生态气候环境和沿江构造沉陷带是本区产生亚硝酸盐和 N-亚硝胺等致癌物质的区域地质构造及生态环境背景条件。在这个意义上广东癌应更确切地称为“热带癌”, 东南亚一些热带国家, 如文莱、马来西亚等地也查出有严重的鼻咽癌等地区性癌症高发^[25]。热带、亚热带气候和构造沉陷带制约了区域性水、土 N 的富集和 N 富营养化, 而局部酸性、还原、封闭和富有机质的地球化学环境使氮转化为氨-铵、亚硝酸盐, 以致 N-亚硝胺等致癌物质。

6 结论和认识

(1) 固相萃取-气相色谱-串联质谱联测方法, 提高了分析环境-饮水微量 N-亚硝胺的检测灵敏度, 检出限达到 0.34~2.19 ng/L, 增强了排除基体杂质干扰的能力, 适用于测定自然和污染水体及饮用水纳克级 N-亚硝胺含量 (ng/L) 并研究环境和饮水亚硝胺的形成机理。

(2) 在珠江三角洲癌症病区环境和饮水中, 首次发现致癌物质 9 种 N-亚硝胺化合物, 75 件样品、675 个测定结果显示: 亚硝胺最高 307 ng/L, 最低 0.34 ng/L, 总检出率为 40%。按美国、德国等国家饮水 N-亚硝胺卫生标准 (10 ng/L), 总体超标率为 15%, 饮水样超标率为 12%。

(3) 珠江三角洲腹地中浅层地下水含高铵水层, 其局域含有亚硝基二甲胺和亚硝基二正丁胺超标水, 本文总结了测区特有的地下水自然态亚硝胺组合谱。

(4) 含亚硝胺地下水为珠江三角洲特定地质构造、气候、生态环境制约形成的自然水层, 也是区内生产和生活开发利用最多的水源层。富铵态氮水在酸性弱氧化富有机质的滞水封闭条件下, 易发生亚硝基化反应形成 N-亚硝胺。这是构成本区数百年高发癌症的主要原因。

(5) 顺德区是水样亚硝胺检出最多、含量最高的城市。因地处珠江三角洲腹地, 高铵地下水大量涌出, 基塘农业发达, 加之工业开发污染, 多种因素制约, 致使各种环境-饮水 N-亚硝胺超标严重。污染源亚硝胺叠加, 可能是目前区域癌症高发病率的重要原因。

本文和项目得到中国地质调查局奚小环、肖桂义两位主任、教授级高级工程师和广东省地质局总工程师杜海燕教授级高级工程师与广东地质调查院领导和专家的支持、指导和协助, 一并表示感谢。

参考文献

- [1] 郝捷, 陈万青. 中国肿瘤登记年报(2012)[M]. 北京: 军事医学科学出版社, 2012: 96-126.
- [2] 国家癌症中心. 中国肿瘤登记工作报告 2014[R]. 北京: 卫生计生委疾病预防控制局, 2015: 11-26.
- [3] 曾水泉, 罗毓珍, 廖洪涛. 珠江三角洲基塘生态系统物质循环与原发肝癌[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991: 74-93.
- [4] 赫捷, 陈万青. 2015 中国肿瘤登记年报[M]. 北京: 清华大学出版社, 2017: 200-236.
- [5] SCHREIBER I M, MITCH W A. Nitrosamine formation pathway revisited: the importance of chloramine speciation and dissolved oxygen[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(19): 6007-6014.
- [6] CHARROIS J W A, BOYD J M, FROESE K L, et al. Occurrence of N-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems[J]. Journal of Environmental Engineering and Science, 2007, 6(1): 103-114.
- [7] 汤洁, 林年丰. 扶绥肝癌高发与饮水有机污染关系的研究[J]. 环境与健康杂志, 1995, 12(5): 193-195.
- [8] 刘晓琳, 韦霄, 屈卫东. 饮用水中亚硝胺类消毒副产物的识别、遗传毒性和致癌性研究进展[J]. 卫生研究, 2012, 41(1): 163-168.
- [9] 奚小环. 生态地球化学: 从调查实践到应用理论的系统工程[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 1-8.
- [10] 李家熙, 吴功健, 黄怀曾, 等. 区域地球化学与农业和健康[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000: 87-217.
- [11] 郑宝山, 肖唐付, 李社红, 等. 医学地质学: 自然环境对公共健康的影响[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 17-365.
- [12] LIU X L, CEN K, ZHAO L S, et al. N-nitrodimethylamine in natural and drinking water of high cancer incidence regions of Guangdong, China[J]. Applied Geochemistry, 2016, 74: 157-164.
- [13] 黄腾波, 闵华庆. 鼻咽癌 20 年发病与死亡动态[M]. 广州: 广东科技出版社, 1998: 6-12.
- [14] 张振农, 李景廉, 凌启南, 等. 广东省四会县操广州和客家方言人群鼻咽癌发病情况分析[J]. 癌症, 1987(2): 135-136.
- [15] 邓熙, 林秋奇, 顾继光. 广州市饮用水源中硝酸盐亚硝酸盐含量与癌症死亡率联系[J]. 生态科学, 2004, 23(1): 38-41.
- [16] 林杰藩, 赖启宏. 广东省顺德肝癌多发区病因探讨[J]. 物探与化探, 2004, 28(3): 268-272.
- [17] 徐致祥, 谭家驹, 陈凤兰, 等. 农家肥料污染源诱发鸡咽食管癌胃癌和肝癌[J]. 中华肿瘤杂志, 2003, 25(4): 344-347.
- [18] 徐致祥, 谭家驹, 韩建英, 等. “食管癌、胃癌、肝癌氮循环”病因假说的检验进展[J]. 前沿科学, 2008(3): 61-74.
- [19] 窦磊, 周永章, 李勇, 等. 珠江三角洲典型肝癌高发区土壤锰形态及其生态效应[J]. 应用生态学报, 2008, 19(6): 1362-1368.
- [20] 马瑾, 周永章, 窦磊, 等. 广东省若干典型地方病环境地球化学病因分析[J]. 生态环境, 2007, 16(4): 1318-1323.
- [21] 刘子宁, 朱鑫, 窦磊, 等. 珠江三角洲典型肝癌发病区土壤重金属富集特征分析及生态风险测度[J]. 土壤通报, 2011: 471-476.
- [22] 黄启洪, 凌启南, 李艳华, 等. 四会市恶性肿瘤发病动态分析[J]. 中国肿瘤, 2005, 14(4): 241-243.
- [23] 韦忠亮, 梁任祥, 汪凯波, 等. 扶绥县 1974—2003 年肝癌发病率变化趋势分析[J]. 中国肿瘤, 2007, 16(9): 679-680.
- [24] 林年丰. 医学环境地球化学[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1991: 242-256.
- [25] 梅全喜. 鼻咽癌的最新研究与对策[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2010: 13-26.
- [26] 苏德龙. 饮水与肝癌[J]. 中华预防医学杂志, 1980, 14(2): 65-73.
- [27] WOLFF I A, WASSERMAN A E. Nitrates, nitrites, and nitrosamines[J]. Science, 1972, 177(4043): 15-19.
- [28] BROWN J L. N-nitrosamines[J]. Occupational Medicine (Philadelphia, Pa.), 1999, 14(4): 839-848.
- [29] 涂文升, 刘宗河, 黎远冬, 等. 广西某肝癌高发区食物及饮用水中二甲基亚硝胺的调查[J]. 广西医学, 1995, 17(2): 174-175.
- [30] 孟瑞琳, 许燕君, 林立丰, 等. 广东省 2012 年恶性肿瘤发病与死亡[J]. 中国肿瘤, 2016, 25(12): 933-941.
- [31] JOBB D B, HUNSINGER R B, MERESZO O, et al. A study of the occurrence and inhibition of formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in the Ohsweken water supply [C]//Proceedings of the fifth national conference on drinking water. Winnipeg, Manitoba, Canada. Denver, Colorado: American Water Works Association, 1993: 241-252.
- [32] MITCH W A, SHARP J O, TRUSSELL R R, et al. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review[J]. Environmental Engineering Science, 2003, 20(5): 389-404.
- [33] RIPOLLÉS C, PITARCH E, SANCHO J V, et al. Determination of eight nitrosamines in water at the ng/L levels by liquid chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 702(1): 62-71.
- [34] JURADO-SÁNCHEZ B, BALLESTEROS E, GALLEGO

- M. Screening of N: nitrosamines in tap and swimming pool waters using fast gas chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2010, 33(4/5): 610-616.
- [35] GREBEL J E, YOUNG C C, SUFFET I H M. Solid-phase microextraction of N-nitrosamines[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1117(1): 11-18.
- [36] KRAUSS M, HOLLENDER J. Analysis of nitrosamines in wastewater: exploring the trace level quantification capabilities of a hybrid linear ion trap/orbitrap mass spectrometer [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(3): 834-842.
- [37] TOPUZ E, AYDIN E, PEHLIVANOGLU-MANTAS E. A practical LC-MS/MS method for the detection of NDMA at nanogram per liter concentrations in multiple water matrices [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223(9): 5793-5802.
- [38] 陈文文, 张原, 李小水, 等. 水中 N-亚硝胺的富集及色谱分析测试技术[J]. *环境化学*, 2016, 35(10): 2117-2126.
- [39] 周树伟, 李鸿龙. 促进广东先进制造业发展的思考: 以广东省佛山市顺德区为例[J]. *发展改革理论与实践*, 2018(1): 55-59.
- [40] 国土资源部中国地质调查局. 中华人民共和国多目标区域地球化学图集: 广东省珠江三角洲经济区[CM]. 北京: 地质出版社, 2011: 52-53.
- [41] 广东省地质调查院水工环组. 珠江三角洲地区地下水污染调查评价[R]. 广州: 广东省地质调查院, 2008: 76-154.
- [42] ПЕРЕЛЬМАН А И, КАСИМОВ И С. Геохимия ландшафта [M]. Москва: Издательство Центра “Интеграция”, 1999: 64-70.
- [43] 丁平, 沈承德, 王宁, 等. 广东四会古森林地下生态系统碳同位素组成及其古气候意义[J]. *中国科学: D 辑*, 2009(1): 70-78.